

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204303

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl. C08L101/10
C08K 3/10
C08K 5/54
C08L 23/26

(21)Application number : 09-299766

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1997

(72)Inventor : CHINAMI MAKOTO
OKAMOTO TOSHIHIKO
SAKAGUCHI MASA FUMI
TAKASE JUNJI

(30)Priority

Priority number : 08291536

Priority date : 01.11.1996

Priority country : JP

08293043

05.11.1996

08293044

05.11.1996

JP

08308870

20.11.1996

JP

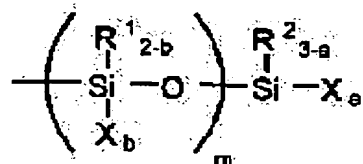
JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition that undergoes no crosslinking reaction and therefore no increase in viscosity during storage and is not deteriorated in curability even after storage, by using a base containing a saturated hydrocarbon polymer having Si-bonded hydrolyzable groups and Si-containing groups, which form siloxane bonds for crosslinking, and a curing agent containing a silanol condensation catalyst and water.

SOLUTION: This composition comprises at least two liquids of a main agent containing a saturated hydrocarbon polymer having Si-containing groups being groups each represented by the formula [wherein R1 and R2 are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl or (R')3SiO (wherein R' is a 1-20C hydrocarbon group); X is a hydrolyzable group; a is 0-3; b is 0-2; a and b can not be 0 simultaneously; and m is 0-19], and a curing agent containing a silanol condensation catalyst and water or a metal salt hydrate. Because the base contains no water, it lowers in viscosity and becomes easily handleable. It is also possible that the base contains a silane coupling agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204303

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 101/10

C 0 8 L 101/10

C 0 8 K 3/10

C 0 8 K 3/10

5/54

5/54

C 0 8 L 23/26

C 0 8 L 23/26

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-299766

(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

(31) 優先権主張番号 特願平8-291536

(32) 優先日 平8(1996)11月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-293043

(32) 優先日 平8(1996)11月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-293044

(32) 優先日 平8(1996)11月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 千波 誠

神戸市垂水区舞子台6丁目6-512

(72) 発明者 岡本 敏彦

神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

(72) 発明者 坂口 雅史

加古川市加古川町溝之口2丁目109ジョネ

ハイツ

(72) 発明者 高瀬 純治

明石市西明石町5丁目5番20号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 湿分硬化性ポリイソブチレンなどの、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する飽和炭化水素系重合体と水分の供給源である金属塩水和物あるいは水そのものを用いる硬化性組成物において、保存中に組成物の粘度が上昇しないものを提供すること。さらに、シランカップリング剤のような水分と反応しやすい反応性珪素基を有する化合物を配合できる硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 2液型あるいは多液型の硬化性組成物とし水あるいは金属塩水和物をシラノール縮合触媒を含有する硬化剤の中に添加する。すなわち、(A) ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する主剤、(B) シラノール縮合触媒および水あるいは金属塩の水和物を含有する硬化剤、の少なくとも2液からなる硬化性組成物とする。

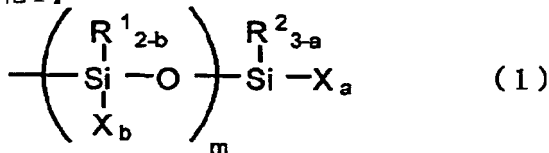
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する主剤、(B) シラノール縮合触媒および水あるいは金属塩の水和物を含有する硬化剤、の少なくとも2液からなる硬化性組成物。

【請求項2】 (A) の主剤成分中の飽和炭化水素系重合体がイソブチレン系重合体である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (A) の主剤成分におけるケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基が一般式(1)：

【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(R')_3SiO-$

(R' は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は加水分解性基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかであり、 b は0、1、2のいずれかであり、 a と b とが同時に0になることはない。また、 m は0または1～19の整数である)で表される基である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (B) の硬化剤成分中のシラノール縮合触媒が4価の錫化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項5】 4価の錫化合物がジアルキル錫ジアルコキサイドである請求項4記載の硬化性組成物。

【請求項6】 (B) の硬化剤成分中の金属塩の水和物が、アルカリ金属塩の水和物またはアルカリ土類金属塩の水和物である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項7】 (A) の主剤成分中の飽和炭化水素系重合体がイソブチレン系重合体であり、(B) の硬化剤成分中のシラノール縮合触媒が4価の錫化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (A) の主剤成分がさらにシランカップリング剤を含有する請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項9】 シランカップリング剤がケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基および1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレートからなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する化合物である請求項8記載の硬化性組成物。

【請求項10】 (A) の主剤成分中の飽和炭化水素系重合体がイソブチレン系重合体であり、(B) の硬化剤成分中のシラノール縮合触媒が4価の錫化合物であり、

(A) の主剤成分中のシランカップリング剤がケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基および1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレートからなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する化合物である請求項8記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する少なくとも2液の硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基(以下、反応性珪素基ともいう)は、例えば、 $-Si(OCH_3)_3$ で表される基で、よく知られた官能基である。この官能基は空気中の水分等により加水分解し、 $-Si(OH)_3$ 等、を経て他の反応性珪素基とシラノール縮合反応によりシロキサン結合($Si-O-Si$)を生じる基である。

【0003】 $(CH_3O)_3Si \sim \sim \sim \sim \sim Si(OCH_3)_3 \rightarrow [(HO)_3Si \sim \sim \sim \sim \sim Si(OH)_3] \rightarrow (\sim \sim \sim SiO)_3Si \sim \sim \sim \sim \sim Si(OSi \sim \sim \sim \sim)_3$

従って反応性珪素基を有するポリマーは湿分存在下で室温の下でも架橋硬化する。このようなポリマーの中で、主鎖骨格がゴム系の重合体は、室温では粘稠な液状で硬化によりゴム弾性体となる特性を有し、建築用シーリング材、工業用シーリング材に広く用いられている。シーリング材は壁材等の建築材料の隙間(目地)等に充填施工して、硬化させ隙間をふさいで水密、気密を保つために用いられるものである。

【0004】このようなゴム系重合体のなかでポリイソブチレンのような飽和炭化水素系重合体は優れた耐候性、耐熱性、ガスバリア性を有する硬化物を生成する重合体である。ただし、ガスバリア性が大きいため湿気遮断性も大きく、空気中の水分で硬化する場合、表面では硬化は進行するものの内部まで硬化するのに1週間以上の長期間を要する場合があるという問題があった。このため、組成物中に金属塩の水和物を分散させることを特徴とする、常温で内部まで速やかに硬化する深部硬化性に優れた組成物が提案されている(特開平2-185565)。

【0005】さて、反応性珪素基を有する重合体は硬化触媒であるシラノール縮合触媒や充填剤、可塑剤などが

添加された硬化性組成物として使用されることが多い。硬化性組成物は大きく 1 液型硬化性組成物と 2 液型硬化性組成物に分けることができる。1 液型硬化性組成物は上記のような添加物をすべて配合した 1 成分の液状物からなり、使用時に混合する必要がないので便利であるが使用前に硬化しないよう完全に脱水した状態で保存する必要がある。2 液型硬化性組成物は使用時に混合する必要があり、その点では不便であるが、反応性珪素基を有する重合体中に水分が多少含まれていても、(シラノール縮合触媒と混合しさえしなければ保存中に反応性珪素基を有する重合体の硬化反応が進行しないので) 貯蔵安定性の良好な製品を得ることが出来る。

【0006】重合体を硬化させるための水分源として上記の金属塩の水和物あるいは水を用いる場合には、1 液型の硬化性組成物にすることはできず、2 液型等の多液型の製品形態を採用する必要がある。これは、重合体とシラノール縮合触媒と水分とを混合すると、貯蔵の際に速やかに硬化が進行するからである。また、シラノール縮合触媒としてチタン化合物やスズ化合物がよく用いられるが、これらは水分があると分解するものが多く、金属塩の水和物によってもシラノール縮合触媒が分解すると予想された。従って、金属塩の水和物を水分源として用いる場合、金属塩の水和物とシラノール縮合成分とを混合することはできなかった。

【0007】また、金属塩の水和物を反応性珪素基を有する重合体を含有するいわゆる主剤に配合した場合にも、保存中に反応性珪素基を有する重合体の硬化反応が進行して主剤の粘度が上昇するという貯蔵安定性問題が存在する。さらにこの他にも、金属塩の水和物を重合体と混合した場合には、シーリング材などの接着性付与剤としてよく併用されるシランカップリング剤をどちらの成分にも添加できなくなるという問題がある。シランカップリング剤は水分と反応しやすいため、重合体と金属塩の水和物を含有する主剤に添加すると金属塩の水和物と反応するし、シラノール縮合触媒を含有するいわゆる硬化剤に添加するとシランカップリング剤がシラノール縮合触媒により分解され、接着性付与などの効果を発現しなくなる。実際、例えば γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン [OCNCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃] のようなシランカップリング剤は、重合体と金属塩の水和物よりなる主剤に添加することもできないし、シラノール縮合触媒よりなる硬化剤に添加することもできない。

【0008】この場合、金属塩の水和物を使用(硬化)直前に硬化性組成物に添加することも考えられるが、金属塩水和物のみを使用(硬化)直前に混合するのは非常に不便である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は水分の供給源として金属塩水和物を用いる新規な硬化性組成物を提供することにある。さらに、本発明の課題は保存中

に組成物の粘度が上昇しない硬化性組成物を提供することにある。さらに、本発明の課題はシランカップリング剤のような水分と反応しやすい反応性珪素基を有する化合物を配合できる硬化性組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決する為の手段】シラノール縮合触媒と金属塩の水和物とを混合した場合、水分と反応しやすいシラノール縮合触媒は、水和物中の水と容易に反応して劣化するものと思われた。すなわち、反応性珪素基を有する重合体の反応性珪素基よりも格段に加水分解を受けやすい親水性化合物であるシラノール縮合触媒が、金属塩水和物と反応しないということは常識的には考えられなかったのである。従って当業者が、シラノール縮合触媒と金属塩の水和物とを混合することを思いつくことは困難であった。しかし本発明者らが思いきって検討した結果、シラノール縮合触媒と金属塩の水和物との混合物が使用できることが明らかになった。この知見により、本発明者らは、シラノール縮合触媒成分に水あるいは金属塩の水和物を配合した硬化剤を用いる 2 液型等の多液型の硬化性組成物を調製できること、およびこの組成物を用いれば前記の課題を解決できることを見いだした。

【0011】すなわち本発明は、(A) ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する主剤、(B) シラノール縮合触媒および金属塩の水和物を含有する硬化剤、の、少なくとも 2 液からなる硬化性組成物に関する。

【0012】本発明の組成物は上記の課題を解決する他、(i) 貯蔵後の組成物の硬化性(硬化速度)の低下が殆ど無い、(ii) 金属塩の水和物を主剤側より除くことにより主剤の粘度が下がり組成物の取扱を容易にできる、といった利点も有する。

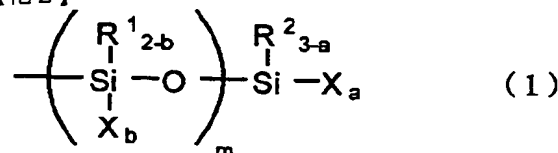
【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の主鎖骨格は、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。反応性ケイ素基としては、一般式

(1) :

【0014】

【化 2】



【0015】(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のア

リール基、炭素数7～20のアラルキル基または
(R')₃SiO- (R' は、それぞれ独立に、炭素数
1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で
示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは加
水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のい
ずれかであり、bは0、1、2のいずれかであり、aとb
とが同時に0になることはない。また、mは0または1
～19の整数である)で表される基があげられる。

【0016】加水分解性基としては、たとえば、水素原
子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート
基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプ
ト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されてい
る基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミ
ド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイル
ドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとく
に好ましい。

【0017】加水分解性基は、1個のケイ素原子に1～
3個の範囲で結合することができ、(a+Σb)は1～
5個の範囲が好ましい。加水分解性基が反応性ケイ素基
中に2個以上結合する場合には、それらは同じであつて
もよいし、異なってもよい。反応性ケイ素基を形成する
ケイ素原子は1個以上必要であるが、シロキサン結合な
どにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下
であることが好ましい。とくに、一般式(2)：

【0018】

【化3】



【0019】(式中、R²、X、aは前記と同じ)で表
される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好まし
い。飽和炭化水素系重合体1分子中の反応性ケイ素基は
通常1個以上であり、1、1～5個あることが好まし
い。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満に
なると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得ら
れなくなることがある。

【0020】反応性ケイ素基は、飽和炭化水素系重合体
分子鎖の末端あるいは内部にあつてもよいし、また、両
方にあつてもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端
にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる飽
和炭化水素系重合体成分の架橋点間分子量が大きくなる
ため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくな
るなどの点から好ましい。

【0021】また、これら反応性ケイ素基を有する飽和
炭化水素系重合体は単独あるいは2種以上併用すること
ができる。本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和
炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレ
ン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのよう
な炭素数1～6のオレフィン系化合物を主モノマーとし
て重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどの

ようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記
オレフィン系化合物と共重合させた後、水素添加するな
どの方法により得ることができる。イソブチレン系重合
体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導
入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基
の数を多くすることができるので好ましい。

【0022】イソブチレン系重合体は、単量体単位のす
べてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、
イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチ
レン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下
同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましく
は10%以下の範囲で含有してもよい。このような単量
体成分としては、たとえば、炭素数4～12のオレフィ
ン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラ
ン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共
重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテ
ン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテ
ン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、
ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチル
ビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレ
ン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロ
ロスチレン、ジクロロスチレン、β-ピネン、インデ
ン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシ
ラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメ
トキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジク
ロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメ
チルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テ
トラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テ
トラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチ
ルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリ
ルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、
ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、
ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシ
プロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシ
プロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0023】また、イソブチレンと共重合性を有する単
量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用す
ると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤とし
て作用しうる基が多くなり、得られる組成物の接着性が
向上する。水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化
水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の
ばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単
量体単位を含有させてもよい。

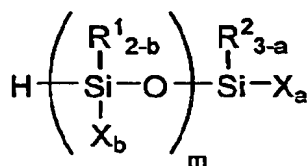
【0024】また、本発明に用いる反応性ケイ素基を有
する飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成さ
れる範囲で、ブタジエン、イソプレンなどのポリエン化
合物のような重合後2重結合の残るような単量体単位を
少量、好ましくは10%以下、さらには5%以下、とく
には1%以下の範囲で含有させてもよい。飽和炭化水素
系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添

ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500～3000程度であるのが好ましく、とくに1,000～15,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

【0025】つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニフアー法と呼ばれる重合法（イニフアーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されているような重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得る。次に、以下の一般式：

【0026】

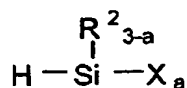
【化4】



【0027】（式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a および b は前記と同じである。）で表されるヒドロシラン化合物（この化合物は一般式（1）で表される基に水素原子が結合した化合物である。）、好ましくは以下の一般式：

【0028】

【化5】



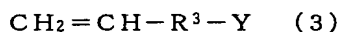
【0029】（式中、 R^2 、 X および a は前記と同じである。）で示されるヒドロシラン化合物を白金触媒を用いてヒドロシリル化反応と呼ばれる付加反応をさせることにより反応性ケイ素基を重合体に導入できる。ヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0030】このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開昭64-38407号の各明細書などに記載されている。また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とするモノマー中に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

【0031】さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に際して、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

【0032】反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0033】前記水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などのオキシメタル基にした後、一般式（3）：



【式中、 Y は塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 R^3 は $-\text{R}^4-$ 、 $-\text{R}^4-\text{OCO}-$ または $-\text{R}^4-\text{CO}-$ （ R^4 は炭素数1～20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラリキレン基が好ましい）で示される2価の有機基で、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}''-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ （ R'' は炭素数1～10の炭化水素基）より選ばれる2価の基が特に好ましい】で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体（以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう）が製造される。

【0034】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 Na 、 K のごときアルカリ金属； NaH のごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド； NaOH 、 KOH などのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ

同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体が得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(3)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0035】前記一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。

【0036】前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体の硬化物と比べて著しく耐

候性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので湿気遮断性や耐水性がよく、ガラス、アルミなどの各種無機質基材に対して優れた接着性能を示すとともに、湿気遮断性の高い硬化物になる。

【0037】本発明の硬化性組成物全体中の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の含有率は10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上がとくに好ましい。本発明の(B)成分の1つであるシラノール縮合触媒は、従来公知のものである。具体例としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジェチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジェチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジェチルマレート、ジオクチル錫

ジイソオクチルマレート、ジオクチル錫ジパーサテート、ナフテン酸錫等の錫カルボン酸塩類；ジブチル錫ジメトキシサイド、ジブチル錫ジフェノキシサイド、ジブチル錫ジイソプロポキシサイド等の錫アルコキシサイド類、ジブチル錫オキシサイド、ジオクチル錫オキシサイド等の錫オキシサイド類、ジブチル錫オキシサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチル錫ビスアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジェタノールアミン、トリエタノールアミン、ジェチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジェチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

【0038】これらの触媒のなかで室温での速硬化が必要な場合、4価の錫化合物、特にジアルコキシ錫ジアルコキシサイドを用いるのが良く、特にジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシサイド、ジブチル錫ジプロポキシサイドが好ましい。ジアルキル錫ジアルコキシサイドなどの4価の錫化合物は、水あるいは金属塩水和物と(硬化剤側にて)混合してもその失活はほとんどなく、貯蔵後も硬化速度の低下は起こらないので4価の錫化合物を硬化触媒として用いるとき、本発明の効果は顕著に発揮される。

【0039】これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この(B)成分中のシラノール硬化触媒の配合量は、(A)成分中の飽和炭化水素系重合体100部(重量部、以下同じ)に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部が更に好ましい。シラノール硬化触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール硬化触媒の配合

量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0040】本発明の(B)成分中の水あるいは金属塩の水和物は、(A)成分中の飽和炭化水素系重合体の縮合硬化時に必要な水分の供給源として作用し、架橋構造の形成に関与し、硬化を促進するものである。水分源が水以外の場合、金属塩の水和物は通常市販されているものを広く用いることができ、例えばアルカリ土類金属塩の水和物、その他の金属塩の水和物等が挙げられる。具体的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】これらの中でも、アルカリ金属塩の水和物及びアルカリ土類金属塩の水和物が好ましく、具体的には $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、等が挙げられる。

【0042】また、水を用いる場合は、本発明に用いる水は、反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体100部に対し、0.01~25部の範囲で使用するのが好ましい。特に、0.05~15部、さらには、0.2~5部の範囲で使用するのが好ましい。また、本発明に用いる金属塩の水和物は、反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体100部に対し、0.01~50部の範囲

で使用するのが好ましい。特に、0.1~30部、さらには、1~10部の範囲で使用するのが好ましい。上記の水や金属塩の水和物はそれぞれ1種類のみで使用するのでも良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0043】本発明の硬化性組成物には種々の添加物を併用できる。代表的な添加剤は接着性付与剤である。その代表例としては、シランカップリング剤を挙げることができる。但しシランカップリング剤以外の接着性付与剤も用いることができる。シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下加水分解性ケイ素基という）及びそれ以外の官能基を有する化合物である。この加水分解性ケイ素基の例としては、一般式(1)、好ましくは一般式(2)、で表される基を挙げることができる。加水分解基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシシリル基、エトキシシリル基等が加水分解速度の速い点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

【0044】加水分解性ケイ素基以外の官能基としては、1級、2級、3級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシ基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等を例示できる。これらのうち、1級、2級、3級のアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレート等が好ましく、イソシアネート基、エポキシ基が特に好ましい。

【0045】シランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルプロピルトリメトキシシラン、 n - β -(n -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニロプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、 n - β -(n -カルボキシメチルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリ

メトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γクロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げることができる。

【0046】また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、ブロックイソシアネートシラン、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。このようなシランカップリング剤は水分の存在下で分解しやすいが、本発明の組成物の（A）成分に添加すれば安定に存在できる。

【0047】また、シランカップリング剤以外の接着性付与剤として、分子中にエポキシ基やイソシアネート基を持つ化合物（イソシアネートの多量体も含む）も勿論使用することに何ら差し支えない。本発明に用いる接着性付与剤は、反応性珪素基含有飽和炭化水素系重合体100部（重量部、以下同様）に対し、0.01～20部の範囲で使用される。特に、0.1～10部の範囲で使用するのが好ましい。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0048】本発明の組成物には、種々の充填剤を配合することにより更に変性することができる。このような充填剤としては、フェームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、タルク及びカーボンブラックのような補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、珪藻土、焼成クレイ、クレイ、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛及び活性亜鉛華等のような充填剤；ガラス繊維及びフィラメントのような繊維状充填剤が使用できる。

【0049】これらの充填剤で、強度の高い硬化性組成物を得たい場合には、主にフェームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、タルク及びカーボンブラックのような補強性充填剤を本発明の（A）成分中の飽和炭化水素系重合体100重量部に対して1～100重量部の範囲で使用すれば機械特性において、高強度・高モジュラスの硬化物を得ることができる。また、反対に低モジュラスで高伸びの硬化物を得たい場合には、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、珪藻土、焼成クレイ、クレイ、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛及び活性亜鉛華等のような充填剤を本発明の（A）成分中の飽和炭化水素系重合体100重量部に対して5～400重量部の範囲で使

用すればよい。もちろん、これらの充填剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合して使用しても良い。充填剤は（A）成分に添加してもよいし、（B）成分に添加してもよいし、両者に添加してもよい。

【0050】本発明の組成物において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混合できるためより有用である。前記可塑剤としては一般に用いられている可塑剤が使用できるが、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体と相溶性のよいものが好ましい。可塑剤の具体例としては、例えばプロセスオイル、ポリブテン、水添ポリブテン、α-メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等が挙げられるが、その中でも好ましくは不飽和結合を含まないプロセスオイル、水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油などの炭化水素系化合物類が好ましい。さらに本発明の硬化性組成物には、必要に応じてその他の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃性付与剤、チクソ性付与剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。本発明の組成物においては、2液組成物及び3液以上の組成物のいずれも可能である。2液組成物として使用する場合には、例えば、充填剤、可塑剤等が添加された本発明の（A）成分である主剤と充填剤、可塑剤等が添加された本発明の（B）成分である硬化剤とにわけ、使用直前に両成分を混合して使用すると、長期間の保存後も初期の硬化物物性を安定して発現できる。

【0051】本発明の組成物は主に弾性硬化性組成物として有用であり、電子電気、土木止水、建造物、船舶、自動車、道路等のシール用途に使用することができる。さらに、ノンプライマーでガラス、石材、セラミック、木材、合成樹脂、金属等のような広範囲の基材に強固に接着するため、種々のタイプの接着性組成物として使用することが可能である。

【0052】本発明の硬化性組成物はフロートガラス、表面処理された各種熱線反射ガラスおよび純アルミや陽極酸化アルミ等に対して長期間にわたり安定した接着性を発現するため、特に複層ガラス用あるいはSSG用シーリング材として有用である。

【0053】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

製造例1

飽和炭化水素系重合体の製造

1Lの耐圧ガラス製オートクレーブにP-DCC（下記化合物A）7.5mmolを入れ、攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けた後、内部を窒素置換した。

【0054】その後、三方コックの一方から窒素を流し

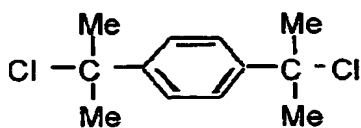
ながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、トルエン330mL、ヘキサン141mLを導入した。次いで添加剤 α -ピコリン3.0mmolを添加した。次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが113g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を -70°C のドライアイスアセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻した。

【0055】次に、重合容器内が -70°C で安定していることを確認し、 TiCl_4 7.18g (3.8mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、2時間経過した時点で、アリルトリメチルシラン2.57g (22.5mmol)を添加した。さらに1時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。次に有機層を純水により3回洗浄した後分液し、溶剤を減圧留置することにより、アリル末端のイソブチレンポリマーを得た。

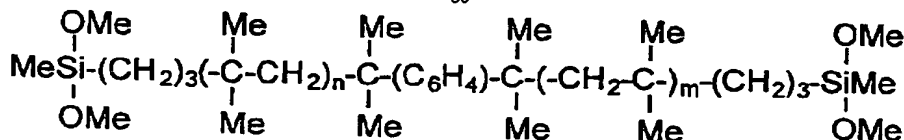
【0056】尚、化合物Aの構造は下記に示す通りである。

【0057】

【化6】



30



【0061】実施例1および比較例1

製造例1で得られた重合体100部に対し、パラフィン系プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32)90部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム(株)製、商品名PO320B)180部、重質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名EDS-D10A)50部、タルク(丸尾カルシウム(株)製、商品名LMR)100部、老化防止剤(チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010)1部、(住友化学(株)製、商品名スミソープ400)1部、(三共(株)製、商品名サノールLS-765)1部、光安定剤(三新化学(株)製、商品名サンダントNBC)3部、光硬化性樹脂(東亜合成(株)製、商品名アロニクスM400)3部、チクソ性付与剤(楠本化成(株)製、商品名ディスパロン#305)5部、シラン

【0058】次いで、こうして得られたアリル末端のイソブチレンポリマー100gを、 n -ヘプタン50mLに溶解し、約 70°C まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.2[eq./アリル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 1×10^{-4} [eq./アリル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で 1640cm^{-1} のオレフィン由来の吸収が消失したのを確認し、反応を停止した。

【0059】反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性ケイ素を有するイソブチレンポリマーが得られた。こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 M_n 及び M_w/M_n をGPC法により、また末端構造を $300\text{MHz}^1\text{H-NMR}$ 分析により各構造に帰属するプロトン(開始剤由来のプロトン:6.5~7.5ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン:0.0~0.1ppm及びメトキシプロトン:3.5~3.4)の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。ポリマーの分析値は、 $M_n=11416$ 、 $M_n/M_w=1.47$ 、 $F_n(\text{シリル})=1.95$ であった(数平均分子量はポリスチレン標品を用いた相対的値、 $F_n(\text{シリル})$ はイソブチレンポリマー1分子当たりの末端シリル官能基の個数)。

【0060】

【化7】

カップリング剤 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名Y-9030)4部を加え、三本ペイントロールでよく混練し実施例1の主剤とした。

【0062】また、シラノール縮合触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート(日東化成(株)製、商品名U-220)4部、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)4部、パラフィン系プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32)10部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトSS)20部、カーボンブラック(三菱化成(株)製、商品名CB#30)2.5部をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数1000rpmで10分間攪拌する操作を3回行う

ことにより実施例1の硬化剤を調整した。

【0063】さらに、比較例1として、実施例1の主剤に芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を4部添加したものを主剤、実施例1の硬化剤に芒硝を添加しないものを硬化剤として、実施例1と同様の試験に用いた。上記の組成物はそれぞれ密封したガラス瓶にいれ、50℃のパーフェクトオープン中に1ヶ月保存し、主剤の粘度を測定した。粘度の測定は、東京計器(株)製B型粘度計(BS型)にて、No. 7のローターを用い、23℃にて行った。主剤作成直後の主剤の10rpm粘度は実施例1、比較例1でそれぞれ7632ポイズ、8928ポイズであった。また、保存後の主剤の10rpm粘度は実施例1、比較例1でそれぞれ9072ポイズ、測定限界以上(12000ポイズ以上)であった。これにより主剤に金属塩の水和物を配合すると主剤自体の粘度が入れない場合に比べ高くなること、および、保存すると主剤の粘度が上昇してくることがわかる。

実施例2および比較例2

製造例1で得られた重合体100部に対し、パラフィン系プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32)90部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム(株)製、商品名PO320B)180部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名EDS-D10A)50部、タルク(丸尾カルシウム(株)製、商品名LMR)100部、老化防止剤(チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010)1部、老化防止剤(住友化学(株)製、商品名スミソープ400)1部、老化防止剤(三共(株)製、商品名サノールLS-765)1部、光安定剤(三新化学(株)製、商品名サングラントNBC)3部、光硬化性樹脂(東亜合成(株)製、商品名アロニクスM400)3部、チクソ性付与剤(楠本化成(株)製、商品名ディスパロン#305)5部、シランカップリング剤 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名Y-9030)4部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名A-187)2部を加え、三本ペイントロールでよく混練し実施例2の主剤とした。

【0064】また、シラノール縮合触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート(日東化成(株)製、商品名U-220)4部、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)4部、パラフィン系プロセスオイル(出光興産(株)

製、商品名ダイアナプロセスPS-32)10部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノ-ライトSS)20部、カーボンブラック(三菱化成(株)製、商品名CB#30)2.5部をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行うことにより実施例2の硬化剤を調整した。

【0065】さらに、比較例2として、実施例2の主剤に芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を4部添加したものを主剤、実施例2の硬化剤に芒硝を添加しないものを硬化剤として、実施例2と同様の試験に用いた。上記の組成物はそれぞれ密封したガラス瓶にいれ、50℃のパーフェクトオープン中に1ヶ月保存し、組成物の作成直後と保存後の各種基材に対する接着性および機械特性の経時変化を以下の試験方法により確認した結果を表1. 2に示す。

【0066】引張試験用サンプルは、以下に示す手順にて作成した。まず、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス、あるいはアルミ基材をH型に組んだ。上記の主剤と硬化剤の比を主剤成分部数の合計と硬化剤成分部数の合計の比になるように秤量し、充分混練した。その後、配合物をH型に充填し、オープン中で硬化養生させた。養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日である。H型引張試験用に用いた基材は、JIS A 5758-1992に準拠したフロートガラス(広苑社製:日本シーリング材工業会指定、寸法:3×5×0.5cm)、またはJIS H 4000に準拠した純アルミニウム(太佑基材製:A1100P、寸法:5×5×0.2cm)、熱線反射ガラス(商品名:KLS、寸法:5×5×0.6cm)、の3種である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン(和光純薬製:特級)で洗浄し、清浄な綿布でふいた。

【0067】先述の方法で作製したサンプルのH型引張試験を、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験方法に従って、温度23℃、湿度65±5%の恒温室中、引張速度50mm/minで行った。表中の凝集破壊(CF)薄層破壊(TCF)接着破壊(AF)の割合は、引張試験後の破断面を目視にて評価した割合である。

【0068】

【表1】

表1.作成直後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材	50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
					CF	TCF	AF
実施例2	FL	6.14	7.80	79	100	0	0
	pAl	5.56	7.96	88	100	0	0
	KLS	5.97	7.79	82	99	1	0
比較例2	FL	5.48	7.49	85	99	1	0
	pAl	4.94	8.13	107	94	5	1
	KLS	5.39	7.82	95	99	1	0

FL:フロートガラス、pAl:純アルミ、KLS:熱線反射ガラス

【0069】

【表2】

表2.貯蔵後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材	50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
					CF	TCF	AF
実施例2	FL	5.94	8.88	91	100	0	0
	pAl	5.47	8.39	93	97	0	3
	KLS	6.50	9.01	81	98	2	0
比較例2	FL	—	2.62	30	1	0	99
	pAl	—	1.85	23	0	0	100
	KLS	—	1.32	15	0	0	100

FL:フロートガラス、pAl:純アルミ、KLS:熱線反射ガラス

【0070】表1、2に示すとおり、配合直後のサンプルを用いて作成した場合、実施例2および比較例2の接着性は各種基材に対して良好であるが、50℃で1ヶ月貯蔵した場合、実施例2では、初期と同様の接着性を維持しているのに対して、比較例2では貯蔵後には各種基材に対して、全て接着破壊を示していることより貯蔵後の接着性が低下していることがわかる。また、実施例2においては、初期に比べてその機械特性の低下も見られず、初期の機械特性を維持することができていることも確認できる。なお、実施例2の硬化物を30℃で養生し

た場合、JIS硬度20に達するまでの時間は約10時間であった。

実施例3

実施例2のシラノール触媒であるU-220の代わりに、ジブチル錫ジメトキサイド4部（アルドリッチケミカル（株）製）を用いる他は、実施例2と同様にして硬化剤を作製し、実施例2で用いた主剤を用い、実施例2と同様の試験を行なった結果を表3、4に示す。

【0071】

【表3】

表3.作成直後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材	50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
					CF	TCF	AF
実施例3	FL	4.42	7.70	130	10	0	0
	pAl	4.23	8.32	144	97	3	0
	KLS	4.60	7.26	127	97	3	0

FL:フロートガラス、pAl:純アルミ、KLS:熱線反射ガラス

【0072】

【表4】

表4.貯蔵後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材	50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
					CF	TCF	AF
実施例3	FL	4.50	8.34	133	98	0	2
	pAl	4.32	8.46	139	100	0	0
	KLS	4.69	8.41	125	100	0	0

FL: フロートガラス、pAl: 純アルミ、KLS: 熱線反射ガラス

10

【0073】表3、4より、実施例3の場合にも実施例2の場合と同様に、組成物の貯蔵前後での各種基材に対する接着性の変化並びに機械特性の変化もないことにより、硬化剤側に金属塩の水和物を添加することの効果は確認された。なお、実施例3の組成物を用い30℃で養生した場合JIS硬度20に達するまでの時間は約4時間でありU-220を用いた実施例2の組成物の場合よりも比較的短時間で硬化することが確認された。

実施例4

主剤側は、実施例2と同一のものを使用し、硬化剤を以下のように作製した。

【0074】シラノール縮合触媒としてジブチル錫ジメトキサイド4部（アルドリッチケミカル（株）製）4

表5.作成直後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材		30%	50%	100%	最大	最大荷重	破壊状態		
			引張り応力 M30 (kgf/cm2)	引張り応力 M50 (kgf/cm2)	引張り応力 M100 (kgf/cm2)	引張り応力 Tmax (kgf/cm2)	時の伸び Emax (%)	CF	TCF	AF
実施例4	フロートガラス	1	4.17	5.96	-	8.42	86	100	0	0
		2	4.21	6.00	-	9.16	100	90	10	0
		平均	4.19	5.98	-	8.79	93	95	5	0
	純アルミ	1	3.77	5.48	8.78	8.88	105	95	5	0
		2	3.81	5.51	8.82	9.33	114	90	10	0
		平均	3.79	5.49	8.80	9.11	110	93	8	0
	KLS (熱線反射ガラス)	1	4.13	5.84	8.83	8.84	101	95	5	0
		2	4.10	5.86	-	8.80	98	97	3	0
		平均	4.12	5.85	(8.83)	8.82	100	96	4	0

【0076】

【表6】

40

表6.貯蔵後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材		30%	50%	100%	最大	最大荷重	破壊状態		
			引張り応力 M30 (kgf/cm ²)	引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	引張り応力 M100 (kgf/cm ²)	引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	時の伸び Emax (%)	CF TCF AF		
実施例4	フrootガラス	1	4.03	5.85	9.09	9.09	101	90	10	0
		2	4.06	5.95	-	9.03	96	90	10	0
		平均	4.04	5.90	(9.09)	9.06	98	90	10	0
	純アルミ	1	3.69	5.50	8.86	8.89	104	98	2	0
		2	3.72	5.53	9.13	9.47	111	85	15	0
		平均	3.71	5.52	9.00	9.18	107	92	9	0
	KLS (熱線反射ガラス)	1	4.18	6.06	-	9.11	96	100	0	0
		2	4.10	6.03	-	9.23	96	98	2	0
		平均	4.14	6.05	-	9.17	96	99	1	0

【0077】表5. 6より、実施例4の場合にも実施例2の場合と同様に、組成物の貯蔵前後での各種基材に対する接着性の変化並びに機械特性の変化もないことにより、硬化剤側に水を添加することの効果が確認された。なお、実施例4の組成物を用い30℃で養生した場合JIS硬度20に達するまでの時間は約4時間であり実施例3の組成物と同程度の短時間で硬化することが確認された。

実施例5～8

製造例1で得られた重合体100部に対し、パラフィン系プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）90部、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム（株）製、商品名PO320B）180部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名EDS-D10A）50部、タルク（丸尾カルシウム（株）製、商品名LMR）100部、老化防止剤（チバガイギー（株）製、商品名イルガノックス1010）1部、（住友化学（株）製、商品名スミソープ400）1部、（三共（株）製、商品名サノールLS-765）1部、光安定剤（三新化学（株）製、商品名サンダントNBC）3部、チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名ディスパロン#305）5部、シランカップリング剤（日本ユニカー（株）製、商品名Y-9030）4部、（日本ユニカー（株）製、商品名A-187）2部を加

え、三本ペイントロールでよく混練し実施例5～8の主剤とした。

【0078】また、シラノール縮合触媒（日東化成（株）製、商品名U-220）4部、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）4部、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）10部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトSS）20部、カーボンブラック（三菱化成（株）製、商品名CB#30）2.5部をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行うことにより実施例5の硬化剤を調製した。

【0079】この硬化剤中の芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）の代わりに、金属塩の水和物としてハイボ（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）を6部使用したものを実施例5の硬化剤、硫酸マグネシウム（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を6部使用したものを実施例6の硬化剤、リン酸ナトリウム（ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を4部使用したものを実施例7の硬化剤として使用し実施例2と同様の評価を行った結果を表7. 8に示す。

【0080】

【表7】

表7.作成直後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材	50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
					CF	TCF	AF
実施例5	FL	4.62	6.77	90	100	0	0
	KLS	4.67	6.63	84	100	0	0
実施例6	FL	4.77	6.96	91	100	0	0
	KLS	4.73	6.69	88	100	0	0
実施例7	FL	4.45	6.22	86	100	0	0
	KLS	4.64	6.06	80	100	0	0
実施例8	FL	4.92	7.11	87	98	2	0
	KLS	4.75	6.70	88	100	0	0

FL:フロートガラス、pAl:純アルミ、KLS:熱線反射ガラス

【0081】

【表8】

表8.貯蔵後の組成物を用いたH型引張試験結果

	基材	50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
					CF	TCF	AF
実施例5	FL	4.91	7.40	90	100	0	0
	KLS	5.20	7.29	83	99	1	0
実施例6	FL	5.51	7.71	80	100	0	0
	KLS	5.63	7.45	74	100	0	0
実施例7	FL	5.22	8.45	99	100	0	0
	KLS	5.31	7.94	87	100	0	0
実施例8	FL	4.78	7.69	102	100	0	0
	KLS	5.12	7.76	96	100	0	0

FL:フロートガラス、pAl:純アルミ、KLS:熱線反射ガラス

【0082】表7、8より、実施例5～8の場合にも実施例2の場合と同様に、組成物の貯蔵前後での各種基材に対する接着性の変化並びに機械特性の変化もないことにより、硬化剤側の各種のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の水和物の種類を変化させても、貯蔵後の組成物の安定性が確認された。

【0083】

【発明の効果】本発明の組成物は硬化に必要な水分の供給源として水あるいは金属塩水和物をシラン縮合触媒と共に含有しているが、貯蔵後の組成物の硬化性（硬化速度）の低下が殆ど無い。また、さらに、シランカップリング剤のような水分と反応しやすい反応性珪素基を有する化合物を配合でき、保存中に架橋反応が進まず組成物の粘度が上昇しない。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平8-308870

(32)優先日 平8(1996)11月20日

(33)優先権主張国 日本(JP)